

## ===== EPODOC =====

TI - Process for the extraction or enrichment of flavours.  
 AB - 1. Process for the extraction or concentration of aromatic substances from aqueous solutions, characterised in that the aqueous solution is passed through a bed of silica gel modified with hydrocarbon radicals having 1 to 24 C atoms, whereby the aqueous solution is used in an amount of about 50-1000 l/kg of silica gel, and the bed is subsequently eluted with about 50 to about 500 ml of an organic solvent per kg of silica gel.

PN - EP0082284 A 19830629  
 AP - EP19820110240 19821106  
 PR - DE19813145673 19811119  
 PA - MERCK PATENT GMBH (DE)  
 IN - EISENBEISS·FRIEDHELM DR; MEYER OTTO-WERNER  
 EC - A23L1/221E (N); A23F5/48H (N); A23F5/50H (N)  
 CT - DE2452693 A [X]; DE2233038 A [A]  
 DT - \*\*

## ===== WPI =====

TI - Aroma material recovery or enrichment from aq. solns. - by passing through organic gp.- surface modified porous adsorbent and desorbing with organic solvent  
 AB - DE3145673 In aroma material recovery or enrichment from aq. solns., the aq. soln. is passed first through a packed filler consisting of a porous adsorbent surface-modified with organic gps., pref. a 1-24C hydrocarbyl-modified SiO<sub>2</sub> gel. The filler is then washed out with an organic solvent quantity which is small compared to the aq. soln. quantity.  
 - Perfume-, flavouring- and aromatiser materials can be recovered from spices, fruit, blossoms, berries, seeds, tobacco, coffee and cocoa. Energy consumption is greatly reduced. Enrichment factors can be up to 500000. Sensitive aroma material decompsn. and losses are prevented and recovery from the aq. phase is almost quantitative.  
 EPAB - EP--82284 Process for the extraction or concentration of aromatic substances from aqueous solutions, characterised in that the aqueous solution is passed through a bed of silica gel modified with hydrocarbon radicals having 1 to 24C atoms, whereby the aqueous solution is used in an amount of about 50-1000 l/kg of silica gel, and the bed is subsequently eluted with about 50 to about 500 ml of an organic solvent per kg of silica gel. (4pp)  
 PN - DE3145673 A 19830526 DW198322 012pp  
 - EP0082284 A 19830629 DW198327 Ger 000pp  
 - JP58096699 A 19830608 DW198329 000pp  
 - ZA8208427 A 19830802 DW198347 000pp  
 - ES8402145 A 19840416 DW198423 000pp  
 - EP0082284 B 19860917 DW198638 Ger 000pp  
 - DE3273371G G 19861023 DW198644 000pp  
 - IL67258 A 19861130 DW198706 000pp  
 PR - DE19813145673 19811119  
 PA - (MERE ) MERCK PATENT GMBH  
 IN - EISENBEISS F; MEYER O W  
 MC - D03-D D03-H01C D07-D  
 DC - D13  
 IC - A23F5/50 ;A23L1/22 ;B01D15/00 ;C11B9/02  
 AN - 1983-51783K [22]

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 082 284  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82110240.7

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: A 23 L 1/221

(22) Anmeldetag: 06.11.82

(30) Priorität: 19.11.81 DE 3145673

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.06.83 Patentblatt 83/26

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter  
Haftung  
Frankfurter Strasse 250  
D-6100 Darmstadt(DE)

(72) Erfinder: Eisenbeiss, Friedhelm, Dr.  
Luisenstrasse 28  
D-6108 Weiterstadt(DE)

(72) Erfinder: Meyer, Otto-Werner  
Kleiststrasse 34  
D-6100 Darmstadt 12(DE)

(54) Verfahren zur Gewinnung oder Anreicherung von Aromastoffen.

(57) Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung  
oder Anreicherung von Aromastoffen aus wäßrigen Lösun-  
gen, wobei die wäßrige Lösung durch eine Schüttung eines  
mit organischen Resten oberflächenmodifizierten porösen  
Sorbens geschickt wird und die Schüttung danach mit einer  
im Vergleich zur wäßrigen Lösung geringen Menge einer  
organischen Lösungsmittels eluiert wird.

EP 0 082 284 A1

- 1 -  
Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
6100 Darmstadt

Verfahren zur Gewinnung oder Anreicherung von  
Aromastoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung oder Anreicherung von Aromastoffen aus wässrigen Lösungen.

5       Aromastoffe spielen bei zahlreichen industriellen Verfahren eine große Rolle. Dabei sind dies einmal Verfahren die allein auf die Gewinnung von Aromastoffen in Form von Essenzen aus Früchten, Gewürzen, Blüten und ähnlichem gerichtet sind und zum anderen Verfahren zur Herstellung oder Veredlung von Nahrungs- und Genußmitteln,

10      bei denen die Erhaltung der natürlichen Aromastoffe, wie Duft- und Geschmacksstoffe, die Qualität der Produkte bestimmt bzw. diese Produkte erst genußfähig macht.

15      Das aus einer bestimmten Quelle, z.B. einer Frucht, stammende Aroma ist kein chemisch einheitlicher Stoff, sondern setzt sich zusammen aus einer Vielzahl von unterschiedlichen chemischen Individuen, die erst in ihrer Gesamtheit

das sensorische Ergebnis des natürlichen Aromas ergeben. Bei jeder Handhabung von aromastoffhaltigen Medien besteht daher die Gefahr, daß Teile der natürlichen Mischung verlorengehen und damit der natürliche Charakter gemindert oder gar zerstört wird. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn aromastoffhaltige Lösungen konzentriert werden, wie z.B. bei der Herstellung von Fruchtsaftkonzentraten oder von Pulverkaffee. In diesen Fällen wird zusammen mit dem abgedampften Wasser ein Teil der im Fruchtsaft bzw. dem Kaffeextrakt enthaltenen Aromastoffe entfernt und es gibt bisher keine Möglichkeit, die im Kondensat enthaltenen Aromastoffe zurückzugewinnen.

Verallgemeinernd kann man sagen, daß bisher keine in technischem Maßstab verwertbare Verfahren existieren, Aromastoffe, d.h. in der Regel relativ leicht flüchtige organische Verbindungen, aus großen Volumina eines wässrigen Mediums zu gewinnen, so daß die Aufgabe bestand, ein solches Verfahren zu finden.

Es wurde nun gefunden, daß spezielle organisch modifizierte poröse Sorbentien in der Lage sind, auch aus stark verdünnten wässrigen Lösungen Aromastoffe selektiv anzureichern, daß aber andererseits die so angereicherten Aromastoffe mit geringen Volumina geeigneter organischer Lösungsmittel von diesen Sorbentien gewonnen werden können.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Gewinnung oder Anreicherung von Aromastoffen aus wässrigen Lösungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die wässrige Lösung durch eine Schüttung eines mit organischen Resten oberflächenmodifizierten porösen Sorbens geschickt wird und die Schüttung danach mit einer im Vergleich zur wässrigen Lösung geringen Menge eines organischen Lösungsmittels eluiert wird.

Als wässrige Lösung im Sinne dieser Erfindung sind alle wässrigen Systeme zu verstehen, die Aromastoffe in weitgehend homogener Verteilung enthalten, wie z.B. neben echten Lösungen auch kolloidale Lösungen oder feine Emulsionen.

Gegenüber herkömmlichen Verfahren zur Gewinnung von Aromastoffen hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, ohne Einsatz von wesentlichen Energiekosten zu arbeiten und darüber hinaus die Gewinnung von Aromastoffen 10 auch aus solchen Lösungen zu gestatten, die bisher mangels anderer Möglichkeiten zum Abwasser gelangten. So können z.B. bei der Konzentrierung von Fruchtsäften die im Brüdenkondensat enthaltenen Aromastoffe, die bisher verloren gingen, gewonnen und ggf. dem Konzentrat 15 gesetzt werden. Bei der Herstellung von Pulverkaffee war es bisher üblich, das bei der Heißdampfextraktion erhaltene Brüdenkondensat wegen der darin enthaltenen Aromastoffe dem Heißwasserextrakt zuzusetzen, um die so 20 erhaltene Lösung gemeinsam einer Sprühtrocknung oder Lyophilisierung zu unterwerfen. Bei der Sprühtrocknung oder Lyophilisierung gingen dann jedoch wieder wertvolle Aroma- stoffe verloren.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dagegen können die Aromastoffe direkt dem Brüdenkondensat entzogen und dem 25 Extrakt zugesetzt werden, wodurch bei der Lyophilisierung oder Sprühtrocknung eine sehr viel geringere Flüssigkeitsmenge verdampft werden muß, wodurch sehr viel Energie eingespart wird. Darüber hinaus können jedoch aus dem bei der Lyophilisierung oder Sprühtrocknung entstehenden 30 Kondensat die darin enthaltenen Aromastoffe, die bisher verloren gingen, wiedergewonnen werden.

Überraschend dabei ist, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht nur einige Komponenten des sehr heterogenen Aromastoffgemisches gewonnen werden, sondern daß offenbar das gesamte Spektrum in seiner natürlichen Zusammensetzung gewonnen wird, da der sensorische Eindruck der erfindungsgemäß gewonnenen Produkte sich nicht wesentlich von dem der Ausgangsstoffe unterscheidet. Dies läßt darauf schließen, daß überraschenderweise offenbar auch keinerlei Zersetzung der zum Teil sehr empfindlichen Aromastoffe an den verwendeten hochaktiven Sorbentien mit spezifischen Oberflächen von zum Teil bis zu  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  stattfindet.

Trotz der hohen Effektivität ist das erfindungsgemäße Verfahren sehr einfach durchzuführen. Es wird dazu lediglich eine die Sorbensschüttung enthaltende Vorrichtung mit Zu- und Ableitungen für die die Aromastoffe enthaltende wäßrige Lösung benötigt. Zweckmäßig wird man dazu eine von der Flüssigkeitschromatographie bekannte Säule verwenden, deren Dimensionen auf die Menge der zu bearbeitenden Lösung abgestimmt sind. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Beladungskapazität der verwendeten Sorbentien so ist, daß pro kg Sorbens in der Regel etwa 50 bis 1000 l der wäßrigen Lösung behandelt werden können. Dieser Wert ist sowohl von der Art des Sorbens als auch von der Art und insbesondere von der Konzentration der Aromastoffe in der wäßrigen Lösung abhängig. Bei sehr konzentrierten bzw. sehr wenig konzentrierten Lösungen können diese Werte daher auch unter- bzw. überschritten werden. In jedem Fall ist es möglich, die für ein bestimmtes Anreicherungsproblem gegebene Kapazität durch wenige Vorversuche zu ermitteln.

Nach der benötigten Menge an Sorbens richtet sich dann selbstverständlich die Größe der verwendeten Säule. Die wäßrige Lösung wird entweder unter ihrem eigenen hydrostatischen Druck auf die Säule gegeben oder es wird zur Beschleunigung der Durchflußgeschwindigkeit, insbesondere wenn der Säulenwiderstand bei Verwendung von feinteiligen Sorbentien relativ hoch ist, unter erhöhtem Druck aufgegeben. Entsprechende Pumpen, die Drücke bis zu 100 bar und darüber erzeugen können, sind von entsprechenden Hochdruckflüssigkeits-Chromatographiegeräten bekannt.

Auch die erfundungsgemäß verwendeten Sorbentien sind aus der Flüssigkeitschromatographie bekannt. Es sind dies poröse anorganische Sorbentien, insbesondere Kieselgele, deren hydrophile Oberfläche durch Reaktion mit Organosilanen, wobei die gesamte Oberfläche mit chemisch gebundenen organischen Gruppen belegt wird, hydrophobiert ist. Die verwendeten Kieselgele sind hochporös und haben in der Regel eine spezifische Oberfläche von etwa 100 bis  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Es sind eine Reihe von Organosilanen bekannt, die zur Modifizierung der Oberfläche eingesetzt werden können. Diese Modifizierung ist jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung, sondern es wird dazu auf die einschlägige Literatur wie z.B. K.K. Unger, Porous Silica, Journal of Chromatography Library, Elsevier, Amsterdam, verwiesen.

Bevorzugt werden nach der vorliegenden Erfindung mit Alkylgruppen mit 1 bis 24, insbesondere mit 2 bis 18 C-Atomen modifizierte Kieselgele verwendet. Die in der wäßrigen Lösung enthaltenen Aromastoffe werden selektiv an diesen Sorbentien adsorbiert und dadurch praktisch quantitativ aus der wäßrigen Phase entfernt. Zur Ge-

- 6 -

winnung der adsorbierten Aromastoffe wird der Zufluß  
der wäßrigen Lösung unterbrochen und die Säule mit einer  
geringen Menge eines organischen Lösungsmittels eluiert,  
wobei die Aromastoffe quantitativ desorbiert werden und  
5 als konzentrierte Lösung in dem organischen Lösungs-  
mittel gewonnen werden. Da zur Desorption pro kg  
Sorbens eine Menge von nur etwa 50 bis 100 ml orga-  
nisches Lösungsmittel ausreicht, werden auf diese  
Weise Anreicherungsfaktoren von bis zu 500.000 er-  
10 zielt.

Als organische Lösungsmittel werden bevorzugt polare,  
wasserlösliche Lösungsmittel, wie z.B. niedere Alkohole,  
niedere Ketone und ähnliche verwendet. Ein insbesonders  
aus lebensmittelrechtlichen Gründen besonders bevorzug-  
15 tes Lösungsmittel ist Ethanol. Dieses kann in reiner  
Form eingesetzt werden. Da es jedoch auch z.B. üblich  
ist, Aromaessenzen als Lösungen von Aromastoffen in  
Branntwein zu vertreiben, kann auch unmittelbar Trink-  
branntwein zur Desorption der Säule verwendet werden,  
20 wobei direkt die gebrauchsfertige Essenz gewonnen wird.

Nach Desorption der Aromastoffe kann das Sorbens un-  
mittelbar erneut mit einer weiteren Charge der wäßrigen  
Lösung beschickt werden. Da sowohl das Sorbensgerüst  
als auch die chemisch gebundene Oberflächenmodifizierung  
25 sehr stabil ist, bleibt das Sorbens über sehr lange  
Zeit einsatzfähig und es besteht auch nicht die Ge-  
fahr, daß die eluierten Aromastoffe durch das Sorbens  
verunreinigt werden. Die Aromastoffe werden in der  
Regel in Form einer Lösung in dem organischen Lösungs-  
mittel weiter verwendet. Es ist jedoch auch möglich,  
30 durch Abdampfen des leicht flüchtigen organischen  
Lösungsmittels die Aromastoffe in reiner Form zu er-  
halten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann daher zur Gewinnung und Anreicherung von Duft-, Geschmacks- und Aromastoffen aus allen solche Stoffe enthaltenden Naturstoffen oder modifizierten Naturstoffen, wie z.B. Gewürzen, Früchten, Blüten, Beeren, Samen, Tabak, Kaffee und Kakao, eingesetzt werden. Voraussetzung ist dabei lediglich, daß die Aromastoffe in Form einer wässrigen Lösung vorliegen oder in eine solche überführt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt daher eine wesentliche Be-

5 reicherung der Technik dar.

10

#### Beispiel 1

Aus 1000 l Apfelsaft werden durch Wärmeeinwirkung auf übliche Weise 150 l Konzentrat gewonnen, wobei 850 l Kondensat anfallen. Das Kondensat wird unter einem Druck von 6 bar durch eine Stahlsäule mit 400 mm Länge und 100 mm innerem Durchmesser gepumpt, die mit 3,5 kg eines mit C-8-Alkyl modifizierten Kieselgels (Teilchen-  
15 Größe 0,05 mm, Oberfläche ca.  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) gefüllt ist. Das ablaufende, aromastofffreie Wasser wird verworfen. Die am Sorbens adsorbierten Aromastoffe werden durch Elution mit 2 l Trinkbranntwein gewonnen. Man erhält ein hochfeines natürliches Apfelaroma, das sofort gebrauchsfertig  
20 ist.

In analoger Weise können Aromastoffe aus den bei der Konzentrierung anderer Fruchtsäfte anfallenden Kondensaten gewonnen werden.  
25

### Beispiel 2

Durch Heißdampfextraktion von pulverisiertem Röstkaffee wird ein Heißwasserextrakt und ein Brüdenkondensat erhalten. Das Brüdenkondensat wird durch eine Säule entsprechend Beispiel 1 gepumpt. Durch Elution der Säule mit 1000 - 2000 ml Ethanol erhält man ein Aromastoffkonzentrat, das dem Heißwasserextrakt vor oder nach dem Sprührocknen bzw. Lyophilisieren zugesetzt werden kann. Der so gewonnene Pulverkaffee besitzt ein deutlich verbessertes Aroma und ergibt ein deutlich besseres Kaffeegetränk.

### Beispiel 3

Ein gepreßter Fruchtsaft wird, z.B. durch Enzymbehandlung, geklärt, filtriert und mit Hilfe einer Polyamidsäule entfärbt. 3000 l des so vorbehandelten Fruchtsafts werden über eine Säule entsprechend Beispiel 1 gepumpt, wonach diese mit 2000 ml Ethanol eluiert wird. Man erhält ein hochkonzentriertes natürliches Fruchtaroma.

Dieses Beispiel ist in analoger Weise für alle Fruchtsäfte anwendbar. Besonders vorteilhaft ist es, daß damit die Aromastoffe von solchen Fruchtsäften gewonnen werden können, die für sich allein nicht oder nur mit Einschränkungen genüßtauglich sind.

-1-

Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
6100 Darmstadt

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung oder Anreicherung von Aromastoffen aus wässrigen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung durch eine Schüttung eines mit organischen Resten oberflächenmodifizierten porösen Sorbens geschickt wird und die Schüttung danach mit einer im Vergleich zur wässrigen Lösung geringen Menge eines organischen Lösungsmittels eluiert wird.
- 5 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pro kg Sorbens etwa 50 bis etwa 1000 l der wässrigen Lösung verwendet werden.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß pro kg Sorbens etwa 50 bis etwa 500 ml organisches Lösungsmittel verwendet werden.

- 2 -

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Sorbens ein mit Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 C-Atomen modifiziertes Kieselgel verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel Ethanol verwendet wird.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0082284  
Nummer der Anmeldung

EP 82 11 0240

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE															
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)												
X	DE-A-2 452 693 (STE DES PRODUITS NESTLE S.A.) * Ansprüche 1, 12 *	1	A 23 L 1/221												
A	DE-A-2 233 038 (TOBACCO RESEARCH AND DEVELOPMENT INSTITUTE LTD.) * Ansprüche 1, 3, 4 *														
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. *)												
			A 23 L 1/00												
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>															
Recherchenort <b>BERLIN</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>02-02-1983</b>	Prüfer <b>SCHULTZE D</b>													
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b></p> <table> <tr> <td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td> <td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist</td> </tr> <tr> <td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td> <td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td> </tr> <tr> <td>A : technologischer Hintergrund</td> <td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td> </tr> <tr> <td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td> <td></td> </tr> <tr> <td>P : Zwischenliteratur</td> <td></td> </tr> <tr> <td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien der Grundsätze</td> <td>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td> </tr> </table>				X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien der Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist														
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument														
A : technologischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument														
O : nichtschriftliche Offenbarung															
P : Zwischenliteratur															
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien der Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument														